

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE  
Bureau international

## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :  C09K 11/78		A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 97/26312</b>  (43) Date de publication internationale: 24 juillet 1997 (24.07.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/00069 (22) Date de dépôt international: 17 janvier 1997 (17.01.97)		(81) Etats désignés: BR, CA, CN, HU, JP, KR, MX, SG, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Données relatives à la priorité: 96/00467 17 janvier 1996 (17.01.96) FR		Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	
(71) Déposant ( <i>pour tous les Etats désignés sauf US</i> ): RHONE-POULENC CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants ( <i>US seulement</i> ): HUGUENIN, Denis [FR/FR]; 12, rue Poncelet, F-92600 Asnières-sur-Seine (FR). MACAUDIERE, Pierre [FR/FR]; 9, rue de l'Eglise, F-92600 Asnières-sur-Seine (FR). (74) Mandataire: DUBRUC, Philippe; Rhône-Poulenc Chimie, 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie (FR).			
(54) Titre: RARE EARTH BORATE AND ITS PRECURSOR, PREPARATION PROCESSES AND USE OF BORATE AS LUMINOPHORE (54) Titre: BORATE DE TERRE RARE ET SON PRECURSEUR, LEURS PROCEDES DE PREPARATION ET L'UTILISATION DU BORATE COMME LUMINOPHORE			
(57) Abstract <p>The present invention relates to a rare earth borate, a precursor thereof, their preparation processes and the use of such borate as luminophore. The rare earth borate and its precursor are characterized in that they are provided in the form of cubic, parallelepipedic or spherical particles and in that they have a dispersion index of at least 0.8. According to one embodiment of the invention, the borate is a red luminophore. The process of preparing the precursor is characterized in that a rare earth hydroxycarbonate or carbonate is reacted with boric acid, the reaction medium being an aqueous solution. The borate is obtained by calcining the precursor.</p>			
(57) Abrégé <p>La présente invention concerne un borate de terre rare, un précurseur de celui-ci, leurs procédés de préparation et l'utilisation de ce borate comme luminophore. Le borate de terre rare et son précurseur sont caractérisés en ce qu'ils se présentent sous forme de particules cubiques, parallélépipédiques ou sphériques et en ce qu'ils présentent un indice de dispersion d'au plus 0,8. Selon un mode de réalisation de l'invention, le borate est un luminophore rouge. Le procédé de préparation du précurseur est caractérisé en ce qu'on fait réagir un carbonate ou un hydroxycarbonate de terre rare avec de l'acide borique, le milieu réactionnel se présentant sous forme d'une solution aqueuse. On obtient le borate en calcinant le précurseur.</p>			

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LJ	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroon	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lithuanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

**BORATE DE TERRE RARE ET SON PRECURSEUR, LEURS PROCEDES DE  
PREPARATION ET L'UTILISATION DU BORATE COMME LUMINOPHORE**

5

La présente invention concerne un borate de terre rare, un précurseur de celui-ci, leurs procédés de préparation et l'utilisation de ce borate comme luminophore.

Les domaines de la luminescence et de l'électronique connaissent actuellement des développements importants. On peut citer comme exemple de ces développements, 10 la mise au point des systèmes à plasma (écrans et lampes) pour les nouvelles techniques de visualisation et d'éclairage. Une application concrète est celle du remplacement des écrans de télévision actuels par des écrans plats. Ces nouvelles applications nécessitent des matériaux luminophores présentant des propriétés de plus en plus améliorées. Ainsi, outre leur propriété de luminescence, on demande à ces 15 matériaux des caractéristiques spécifiques de morphologie ou de granulométrie afin de faciliter notamment leur mise en œuvre dans les applications recherchées.

Plus précisément, il est demandé d'avoir des luminophores ayant une répartition granulométrique resserrée et, éventuellement, sous forme de particules individualisées de taille micronique.

20 L'objet principal de l'invention est de procurer des produits ayant de telles caractéristiques granulométriques.

Un autre objet de l'invention est de procurer des luminophores à propriétés de luminescence améliorées.

25 Un troisième objet de l'invention est un procédé de préparation permettant d'obtenir directement des produits présentant ces caractéristiques.

Dans ce but, le borate de terre rare de l'invention est caractérisé en ce qu'il se présente sous forme de particules cubiques, parallélépipédiques ou sphériques et en ce qu'il présente un indice de dispersion d'au plus 0,8.

30 L'invention concerne aussi, à titre de précurseur d'un borate, un hydroxycarbonate de bore et de terre rare, caractérisé en ce qu'il se présente sous forme de particules cubiques, parallélépipédiques ou sphériques et en ce qu'il présente un indice de dispersion d'au plus 0,8.

35 Comme autre produit, l'invention concerne par ailleurs, à titre de précurseur d'un borate, un hydroxycarbonate de bore et d'yttrium, comprenant en outre du terbium, à propriétés de luminescence.

L'invention couvre aussi un procédé de préparation d'un hydroxycarbonate de bore et de terre rare, caractérisé en ce qu'on fait réagir un carbonate ou un

hydroxycarbonate de terre rare avec de l'acide borique, le milieu réactionnel se présentant sous forme d'une solution aqueuse.

L'invention couvre, en outre, un procédé de préparation d'un borate de terre rare, caractérisé en ce qu'on fait réagir un carbonate ou un hydroxycarbonate de terre rare avec de l'acide borique, le milieu réactionnel se présentant sous forme d'une solution aqueuse, et on calcine le produit de la réaction.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre et des dessins annexés dans lesquels :

10 - la figure 1 est un graphe donnant l'intensité d'émission en fonction de la longueur d'onde pour un borate d'yttrium dopé à leuropium selon l'invention, sous une excitation à 254nm;

15 - la figure 2 est un graphe donnant l'intensité d'émission en fonction de la longueur d'onde sous la même excitation, pour un produit de même formule selon l'art antérieur, préparé par chamottage.

Par terre rare on entend, pour l'ensemble de la description, les éléments du groupe constitué par l'yttrium, le scandium et les éléments de la classification périodique de numéro atomique compris inclusivement entre 57 et 71.

20 Les procédés de préparation vont tout d'abord être décrits et les produits obtenus aux différentes étapes seront ensuite étudiés en détail.

Une caractéristique des procédés de l'invention est le produit de départ. On part d'un carbonate ou d'un hydroxycarbonate de terre rare.

25 On peut partir d'un mélange de carbonates ou d'hydroxycarbonates de terres rares différentes ou de carbonates ou d'hydroxycarbonates mixtes de terres rares. En effet, l'invention s'applique aux borates d'une ou de plusieurs terres rares ou aux hydroxycarbonates de bore et d'une ou de plusieurs terres rares. C'est pourquoi, dans l'ensemble de la description, tout ce qui est décrit au sujet d'un borate de terre rare, d'un hydroxycarbonate de bore et de terre rare et au sujet de leurs procédés de préparation doit s'entendre comme s'appliquant au cas où plusieurs terres rares sont présentes.

30 Les carbonates ou hydroxycarbonates de terres rares sont des produits connus en soi et que l'on peut obtenir par exemple par précipitation d'un ou de plusieurs sels de terre rare avec du carbonate ou du bicarbonate d'ammonium.

On fait réagir le produit de départ avec de l'acide borique. De préférence, on conduit la réaction à chaud, par exemple à une température comprise entre 40°C et 35 90°C.

Selon une autre caractéristique de l'invention, le milieu réactionnel se présente sous forme d'une solution aqueuse. Cela signifie que la quantité d'eau présente dans le milieu réactionnel est telle que le rapport massique eau/acide borique+carbonate soit

d'au moins 300%, plus particulièrement d'au moins 1000%. Ce rapport peut être encore plus particulièrement d'au moins 1500%.

On peut travailler avec un excès d'acide borique. Cet excès peut être par exemple compris entre 5% et 100% en mole ( $[B]/[TR] = 1,05 \text{ à } 2$ , TR=Terre Rare).

Il peut être avantageux de réaliser la réaction en éliminant le  $\text{CO}_2$  formé au cours de celle-ci. Cet élimination peut se faire par exemple en balayant le milieu réactionnel avec un gaz neutre comme l'azote. Cette variante permet d'obtenir des produits de granulométrie plus fine.

Selon une autre variante, on effectue la réaction en attaquant par l'acide borique le carbonate ou l'hydroxycarbonate de terre rare dans les eaux-mères de précipitation de celui-ci. Il est avantageux de procéder à cette attaque sur un carbonate ou hydroxycarbonate fraîchement préparé. Cette variante permet d'obtenir des produits de morphologie sphérique.

A la fin de la réaction, on obtient un précipité qui est séparé du milieu réactionnel par tout moyen connu, par exemple par filtration et qui, éventuellement, est lavé puis séché. Un des avantages du procédé de l'invention est qu'il permet d'obtenir un précipité qui peut facilement être filtré et lavé. Après le séchage, on peut aussi effectuer un lavage supplémentaire avec un acide dilué, par exemple de l'acide nitrique pour éliminer les traces possibles de carbonate n'ayant pas totalement réagi.

On obtient ainsi l'hydroxycarbonate de bore et de terre rare de l'invention.

Le procédé de préparation des borates de l'invention est aussi caractérisé en ce qu'on fait réagir un carbonate ou un hydroxycarbonate de terre rare avec de l'acide borique. On récupère le précipité à l'issue de cette réaction et tout ce qui a été dit plus haut pour cette réaction et le traitement du précipité s'applique aussi ici pour cette première étape du procédé. Le précipité est ensuite calciné.

Cette calcination se fait généralement à une température comprise entre 500 et 1400°C, plus particulièrement entre 500 et 1100°C. Compte tenu des propriétés du précipité d'hydroxycarbonate, il est tout à fait possible de réaliser cette calcination sous air. Il s'agit là d'un avantage intéressant par rapport aux procédés de l'art antérieur qui nécessitent généralement des atmosphères réductrices. Bien entendu, on ne sortirait pas du cadre de la présente invention en mettant en oeuvre pour cette calcination des atmosphères réductrices (hydrogène par exemple) ou neutre (argon) ou des mélanges de celles-ci.

A l'issue de la calcination, on obtient un borate selon l'invention.

Un autre avantage important du procédé est qu'il permet d'obtenir directement un borate ayant les caractéristiques de granulométrie recherchées. Il n'est pas nécessaire par exemple d'effectuer un broyage pour se ramener à la taille de particules désirée.

Le borate de l'invention va maintenant être décrit.

Le borate de terre rare de l'invention est essentiellement un orthoborate de formule  $\text{LnBO}_3$ , Ln représentant au moins une terre rare.

La première caractéristique de ce borate est sa morphologie.

Le borate de l'invention peut se présenter sous forme de particules sphériques, 5 cubiques ou parallélépipédiques. Le terme parallélépipédique couvre également les produits sous forme de plaquettes, c'est à dire en fait des parallélépipèdes dont la hauteur est faible ou très faible par rapport à la longueur.

Ces particules peuvent aussi présenter une taille qui varie dans de larges proportions. Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la taille moyenne de 10 particules est d'au plus  $10\mu\text{m}$ , plus particulièrement d'au plus  $5\mu\text{m}$  et, encore plus particulièrement, elle peut être comprise entre  $0,5$  et  $5\mu\text{m}$ .

Pour l'ensemble de la description, la taille moyenne et l'indice de dispersion sont les valeurs obtenues en mettant en œuvre la technique de diffraction laser en utilisant un granulomètre du type CILAS HR 850 (répartition en volume).

15 Les particules ont une morphologie homogène, c'est à dire que la majorité d'entre elles et, de préférence la totalité, ont cette même morphologie.

Une autre caractéristique du borate de l'invention est sa répartition granulométrique. Cette répartition granulométrique est resserrée. Ainsi, l'indice de dispersion  $\sigma/m$  est d'au plus  $0,8$ . Il peut être plus particulièrement d'au plus  $0,7$  et 20 encore plus particulièrement d'au plus  $0,6$ . Il est possible, dans le cadre de la présente invention, d'obtenir des produits présentant un indice de dispersion de  $0,4$  ou  $0,5$ .

On entend par indice de dispersion le rapport :

$$\sigma/m = (d_{90} - d_{10})/2d_{50}$$

dans lequel :

- 25     -  $d_{90}$  est le diamètre des particules pour lequel 90% des particules ont un diamètre inférieur à  $d_{90}$ ;
- $d_{10}$  est le diamètre des particules pour lequel 10% des particules ont un diamètre inférieur à  $d_{10}$ ;
- $d_{50}$  est le diamètre moyen des particules.

30     Les diamètres sont déterminés par granulométrie Cilas (répartition en masse).

Le borate de l'invention peut en outre se présenter sous forme de particules bien séparées et individualisées. Il n'y a pas ou peu d'agglomérats de particules. De ce fait, le borate peut se présenter sous la forme de particules de taille, d'indice de dispersion et de morphologie tels que décrits plus haut, ces particules étant substantiellement 35 entières. Par particule entière, on entend une particule qui n'a pas été rompue ou brisée comme cela est le cas lors d'un broyage. Les photos en microscopie électronique à balayage permettent de distinguer des particules brisées de particules qui ne l'ont pas été.

La terre rare constitutive du borate de l'invention, c'est à dire celle qui forme avec le bore la matrice du produit appartient généralement au groupe des terres rares qui n'ont pas de propriété de luminescence. Ainsi, cette terre rare constitutive du borate peut être choisie, seule ou en combinaison, dans le groupe comprenant l'yttrium, le gadolinium, le lanthane, le lutécium et le scandium. Elle peut être plus particulièrement l'yttrium et/ou le gadolinium.

Le borate peut, en outre, comprendre un ou plusieurs dopants. D'une manière connue en soi, les dopants sont utilisés en combinaison avec la matrice pour lui donner des propriétés de luminescence. Ces dopants peuvent être choisis parmi l'antimoine, le bismuth et les terres rares. Dans ce dernier cas, la ou les terres rares utilisées comme dopant sont choisies dans le groupe des terres rares à propriétés de luminescence et elles sont différentes de la terre rare constitutive du borate. Comme terre rare dopante, on peut citer le cérium, le terbium, l'europtium, le thulium, l'erbium et le praséodyme. On utilise plus particulièrement le terbium et l'europtium. La teneur en dopant est habituellement d'au plus 50% en mole par rapport à la matrice borate de terre rare ( $\text{rapport [dopant]}/[\Sigma \text{TRBO}_3]$ ),  $\Sigma \text{TR}$  représentant l'ensemble terres rares et dopants dans le borate. Dans le cas particulier de l'europtium et du terbium, les teneurs en ces éléments sont préférentiellement comprises entre 5 et 25% et 5 et 50% respectivement. Dans le cas du thulium, la teneur en thulium est préférentiellement comprise entre 0,1 et 1%.

Selon un mode de réalisation particulier, le borate de terre rare de l'invention est un borate d'au moins un élément choisi parmi l'yttrium, le gadolinium, le scandium et le lutécium. Il est caractérisé en ce qu'il comprend, à titre de dopant, de l'europtium et en ce qu'il présente un maximum d'intensité d'émission dans la gamme de longueur d'onde ( $\lambda$ ) comprise entre 600 et 650nm sous une excitation à 254nm. On entend par maximum d'intensité d'émission le fait que la valeur de l'intégrale de la courbe : intensité =  $f(\lambda)$  pour les valeurs de  $\lambda$  de 600 à 650nm représente la partie majoritaire de la valeur de l'intégrale de la même courbe pour les valeurs de  $\lambda$  variant dans tout le domaine du visible. De ce fait, le borate selon ce mode de réalisation est un luminophore rouge, émettant essentiellement dans cette couleur, contrairement aux luminophores de même composition de l'art antérieur qui émettent essentiellement dans l'orange, c'est à dire dans des longueurs d'onde inférieures à 600nm.

La teneur en europtium dans le borate de ce mode de réalisation est généralement d'au plus 50% calculé comme décrit plus haut.

Enfin, dans ce mode de réalisation, l'élément terre rare est plus particulièrement l'yttrium et/ou le gadolinium.

Comme autres modes de réalisation de l'invention, on peut citer l'orthoborate de gadolinium dopé au cérium, l'orthoborate de gadolinium dopé au thulium, tous deux de

structure pseudo-vatérite, l'orthoborate de lanthane dopé au thulium de structure aragonite.

L'invention concerne aussi, à titre de précurseur des borates qui viennent d'être décrits, un hydroxycarbonate de bore et de terre rare.

5 Cet hydroxycarbonate est caractérisé en ce qu'il se présente sous forme de particules cubiques, parallélépipédiques ou sphériques et en ce qu'il présente un indice de dispersion d'au plus 0,8.

Cet hydroxycarbonate peut comprendre en outre à titre d'additif un élément qui est du même type que les dopants qui ont été décrits plus haut.

10 La terre rare constitutive de l'hydroxycarbonate (autre que l'additif) appartient généralement au groupe des terres rares qui n'ont pas de propriété de luminescence. Ainsi, cette terre rare constitutive du borate peut être choisie dans le groupe comprenant l'yttrium, le gadolinium, le lanthane, le lutécium et le scandium. Elle peut être plus particulièrement l'yttrium et/ou le gadolinium.

15 Par ailleurs, les caractéristiques de granulométrie, de morphologie, d'homogénéité et d'absence d'agglomération qui ont été mentionnées pour les borates de l'invention se retrouvent dans les précurseurs. Ces derniers peuvent aussi se présenter sous forme de particules entières au sens donné plus haut. Ainsi, tout ce qui a été décrit sur les caractéristiques pour les borates s'applique aussi ici.

20 Comme autres précurseurs nouveaux, l'invention concerne encore un hydroxycarbonate de bore et d'yttrium et un hydroxycarbonate de bore, de gadolinium et d'yttrium, comprenant tous les deux en outre du terbium, qui présentent des propriétés de luminescence dans le vert. A la connaissance de la Demandante, il n'existe pas jusqu'à présent de produit de ce type ayant en outre des propriétés de luminophore.

25 Pour ce précurseur, la quantité de terbium peut être comprise entre 5 et 50%, quantité exprimée comme précédemment.

Enfin, ce dernier précurseur peut aussi présenter un indice de dispersion d'au plus 0,8 et la même morphologie cubique, parallélépipédique ou sphérique que celle décrite plus haut. Il peut, là encore, présenter les mêmes caractéristiques de granulométrie, 30 d'homogénéité et d'absence d'agglomération que celles des autres hydroxycarbonates de l'invention.

De par leurs propriétés, les borates de l'invention et les hydroxycarbonate de bore et d'yttrium et à dopant terbium décrits plus haut ou tels qu'obtenus par les procédés décrits ci-dessus peuvent être utilisés comme luminophores. Ils peuvent être utilisés en particulier en luminescence basse tension, notamment dans la fabrication de tout dispositif mettant en oeuvre cette luminescence basse tension, comme les écrans avec effet de champ. Ces borates et hydroxycarbonates présentent en outre des propriétés de luminescence sous excitation électromagnétique dans le domaine des longueurs

d'onde utilisées dans les systèmes à plasma et dans les lampes à vapeur de mercure. Ainsi, ils peuvent être utilisés comme luminophores dans les systèmes à plasma (écran de visualisation ou système d'éclairage) ou dans les lampes trichromatiques.

Enfin, l'invention concerne aussi les dispositifs luminescents, du type écrans avec effet de champ par exemple, incorporant les borates ou hydroxycarbonates décrits plus haut ou tels qu'obtenus par les procédés décrits ci-dessus. Dans ces dispositifs, les luminophores sont disposés sur les écrans soumis à l'excitation de basse énergie. De même, l'invention concerne les systèmes à plasma ou à vapeur de mercure dans la fabrication desquels les borates ou les hydroxycarbonates peuvent rentrer. La mise en œuvre des luminophores dans la fabrication des dispositifs à luminescence basse tension ou des systèmes à plasma se fait selon des techniques bien connues par exemple par sérigraphie, électrophorèse ou sémination.

Des exemples vont maintenant être donnés.

#### EXEMPLES

15        Deux types de précurseurs sont utilisés pour ces synthèses : un carbonate de terre rare  $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3$ ,  $x\text{H}_2\text{O}$  et hydroxycarbonate de terre rare  $\text{LnOHCO}_3$  ( $\text{Ln}$  = terre rare).

20        Ces précurseurs sont utilisés en suspension dans l'eau, le carbonate et l'hydroxycarbonate ayant été précipités au préalable par réaction du bicarbonate d'ammonium et d'ammoniaque sur des nitrates ou des co-nitrates de terres rares, lavé puis séché à l'étuve (50°C).

Une solution d'acide borique est utilisée comme second réactif.

La quantité de carbonate est telle que la concentration en terres rares est de 0,2 M après l'ajout d'acide.

25        La quantité d'acide borique est telle qu'on ait le rapport B/Ln adéquat.

Le mode opératoire est le suivant :

30        La suspension de carbonate ou d'hydroxycarbonate introduite en fond de cuve du réacteur, est chauffée à la température T souhaitée et agitée fortement. On ajoute, à l'aide d'une pompe péristaltique, la solution d'acide borique (30 mn environ de temps d'introduction), et on laisse le mélange réactionnel sous agitation encore pendant deux heures à compter de la fin de l'addition. Le précipité obtenu est filtré, sur fritté, lavé par de l'eau millipore, puis séché en étuve à 110°C. La poudre est finalement lavée avec une quantité suffisante d'acide nitrique dilué afin d'éliminer les traces possibles de carbonate n'ayant pas totalement réagi.

35        La poudre obtenue est ensuite calcinée dans un four à moufle (sous air) à 1100°C pendant deux heures.

Tous les composés décrits par la suite ont la même structure cristallographique, déterminée par diffraction des RX :

- avant calcination :  $\text{LnB(OH)}_4\text{CO}_3$  (hydroxycarbonate de bore et de terre rare

Fiche JCPDS 40-508)

- après calcination :  $\text{LnBO}_3$  (orthoborate de structure pseudo-vatérite, JCPDS 16-277).

5 Dans les exemples, la granulométrie a été déterminée selon la technique Cilas précitée. On précise en plus que la mesure a été effectuée sur une dispersion du produit dans une solution aqueuse à 0,05% en poids d'hexamétaphosphate de sodium et qui a préalablement subi un passage à la sonde à ultra-sons (sonde avec embout de 13mm de diamètre, 20KHz, 120W) pendant 3 minutes.

10 Les exemples 1 à 4 qui suivent concernent la synthèse d'orthoborate d'yttrium  $\text{YBO}_3$  dopé à l'europium.

#### EXEMPLE 1

Le précurseur utilisé est un carbonate mixte d'yttrium et d'europium. La composition finale visée est  $\text{Y}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{BO}_3$ .

15 La température d'attaque est de  $T = 70^\circ\text{C}$  et le rapport  $[\text{B}] / [\text{Ln}] = 1,5$ .

#### Caractéristiques :

Avant calcination, le produit se présente sous forme de petits cubes de diamètre moyen CILAS de  $2\mu\text{m}$  avec un indice de dispersion  $\sigma/m = 0,6$ .

20 Après calcination, la morphologie et la taille sont conservées mais avec un indice de dispersion légèrement plus élevé  $\sigma/m = 0,7$ .

La figure 1 est le graphe donnant l'intensité d'émission en fonction de la longueur d'onde pour ce borate sous une excitation à  $254\text{nm}$ .

#### EXEMPLE 2

25 On reproduit l'exemple 1, mais avec une température d'attaque de  $90^\circ\text{C}$ .

#### Caractéristiques :

Avant calcination, le produit se présente sous forme de petits cubes de diamètre moyen CILAS de  $5\mu\text{m}$  avec un indice de dispersion  $\sigma/m = 0,4$ .

30 Après calcination, la morphologie est parfaitement conservée ( $\sigma/m = 0,4$ ).

#### EXEMPLE 3

Le précurseur utilisé est un hydroxycarbonate mixte d'yttrium et d'europium. La composition finale visée est  $\text{Y}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{BO}_3$ .

La température d'attaque est de  $70^\circ\text{C}$  et le rapport  $[\text{B}] / [\text{Ln}]$  de 1,05.

#### Caractéristiques :

Avant calcination, le produit se présente sous forme de petits cubes de diamètre moyen CILAS de  $3\mu\text{m}$  avec un indice de dispersion  $\sigma/m = 0,5$ .

Après calcination, la morphologie et la taille des particules restent inchangées mais l'indice de dispersion est de 0,6.

#### EXEMPLE 4

5 On reproduit l'exemple 3, mais avec une température d'attaque de 40°C.

##### Caractéristiques :

Avant calcination, le produit se présente sous forme de petits cubes de diamètre moyen CILAS de 1µm avec un indice de dispersion σ/m = 0,6.

Après calcination, la morphologie reste inchangée, mais l'indice de dispersion est  
10 de 0,7.

#### EXEMPLE 5

Cet exemple concerne la synthèse d'un orthoborate mixte d'yttrium et de gadolinium  $(YGd)BO_3$  dopé à leuropium.

15 Le précurseur utilisé est un carbonate mixte d'yttrium, de gadolinium et deuropium. La composition finale est  $Y_{0,45}Gd_{0,45}Eu_{0,1}BO_3$ .

La température d'attaque est de 70°C et le rapport stoechiométrique utilisé [B] / [Ln] de 1,05.

##### Caractéristiques :

20 Avant calcination, le produit se présente sous forme de petits cubes de diamètre moyen CILAS de 1,5µm avec un indice de dispersion σ/m = 0,5.

Après calcination, la morphologie et la taille sont inchangées ( $\sigma/m = 0,5$ ).

#### EXEMPLE 6

25 Cet exemple concerne la synthèse d'un orthoborate d'yttrium  $YBO_3$  dopé au terbium.

Le précurseur utilisé est un carbonate mixte d'yttrium et de terbium. La composition finale visée est  $Y_{0,8}Tb_{0,2}BO_3$ .

30 La température d'attaque est de 70°C et le rapport stoechiométrique utilisé [B] / [Ln] de 1,5.

##### Caractéristiques :

Avant calcination, le produit se présente sous forme de petits cubes de diamètre moyen CILAS de 1,5µm avec un indice de dispersion σ/m = 0,7. Ce produit présente la particularité de luminescer dans le vert directement après séchage à 110°C.

35 Après calcination, la morphologie reste inchangée ( $\sigma/m = 0,7$ ).

**EXEMPLE 7**

Cet exemple concerne la synthèse d'un orthoborate mixte d'yttrium et de gadolinium ( $\text{YGd}_3\text{BO}_3$ ) dopé au terbium.

Le précurseur utilisé est un carbonate mixte d'yttrium, de gadolinium et de terbium.

5 La composition finale visée est  $\text{Y}_{0,4}\text{Gd}_{0,4}\text{Tb}_{0,2}\text{BO}_3$ .

La température d'attaque est de 70°C et le rapport stoechiométrique utilisé [B] / [Ln] de 1,5.

**Caractéristiques :**

10 Avant calcination, le produit se présente sous forme de petits cubes de diamètre moyen CILAS de 1,5µm avec un indice de dispersion σ/m = 0,6. Ce produit présente la particularité de luminescer dans le vert directement après séchage à 110°C.

Après calcination, la morphologie et la taille sont inchangées mais l'indice de dispersion σ/m est égal à 0,7.

15 **EXEMPLE 8**

Cet exemple concerne la synthèse d'un orthoborate de gadolinium dopé au cérium et au praséodyme.

Le précurseur utilisé est un carbonate mixte de gadolinium, cérium et praséodyme.

La composition finale visée est  $\text{Gd}_{0,9}\text{Ce}_{0,05}\text{Pr}_{0,05}\text{BO}_3$ .

20 La température d'attaque est de 70°C et le rapport stoechiométrique utilisé [B] / [Ln] de 1,5.

**Caractéristiques :**

Avant calcination, le produit se présente sous forme de petits cubes de diamètre moyen CILAS de 4µm avec un indice de dispersion σ/m = 0,5.

25

**EXEMPLE 9**

Cet exemple concerne la synthèse d'un orthoborate de gadolinium dopé au cérium et au terbium.

Le précurseur utilisé est un carbonate mixte de cérium, gadolinium et de praséodyme.

30 La composition finale visée est  $\text{Ce}_{0,3}\text{Gd}_{0,5}\text{Tb}_{0,2}\text{BO}_3$ .

La température d'attaque est de 70°C et le rapport stoechiométrique utilisé [B] / [Ln] de 1,5.

**Caractéristiques :**

35 Avant calcination, le produit se présente sous forme de petits cubes de diamètre moyen CILAS de 4µm avec un indice de dispersion σ/m = 0,5.

**EXEMPLE 10**

On reprend l'exemple 1, mais l'on procède à l'attaque sous un balayage d'azote afin d'éliminer plus rapidement le CO<sub>2</sub> formé au cours de la réaction. Les particules obtenues sont de plus fine granulométrie qu'en absence de balayage.

**5      Caractéristiques :**

Avant calcination, le produit se présente sous forme de petits grains parallélépipédiques de diamètre moyen CILAS de 1µm avec un indice de dispersion σ/m = 0,7.

Après calcination, la morphologie est conservée. Le diamètre moyen CILAS passe  
10 à 1,5µm, alors que l'indice de dispersion reste inchangé (σ/m 0,7).

**EXEMPLE 11**

On prépare le même produit que celui de l'exemple 1 mais le mode de synthèse consiste à attaquer un carbonate mixte d'yttrium et d'europtium (fraîchement précipité) 15 directement dans les eaux-mères de précipitation. On y ajoute alors l'acide borique sous forme cristallisée et on chauffe à 70°C tout en agitant (2 heures). Le reste du procédé est identique au mode opératoire général.

**Caractéristiques :**

Avant et après calcination, le produit se présente sous la forme de petites sphères 20 de diamètre moyen CILAS d'environ un micron et très monodisperses (σ/m = 0,5).

**EXEMPLE 12**

Cet exemple concerne la synthèse d'un orthoborate de gadolinium GdBO<sub>3</sub> dopé au cérium.

25      Le précurseur utilisé est un carbonate mixte de gadolinium et de cérium. La composition finale est Gd<sub>0,95</sub>Ce<sub>0,05</sub>BO<sub>3</sub>.

La température d'attaque est de 70°C et le rapport stoechiométrique utilisé [B]/[Ln] de 1,5.

**Caractéristiques :**

30      Avant calcination à 1100°C sous air, le produit se présente sous forme de petits cubes de diamètre moyen CILAS de 2,2µm avec un indice de dispersion σ/m = 0,6.

Après calcination, la morphologie reste inchangée. Le produit a une structure pseudo-vatérite.

**35      EXEMPLE 13**

Cet exemple concerne la synthèse d'un orthoborate de lanthane LaBO<sub>3</sub> dopé au thulium.

Le précurseur utilisé est un carbonate mixte de lanthane et de thulium. La composition finale est  $\text{La}_{0,99}\text{Tm}_{0,01}\text{BO}_3$ .

On procède comme dans l'exemple 12.

Caractéristiques :

5 Avant calcination, le produit se présente sous forme de plaquettes légèrement agglomérées et de taille moyenne CILAS de  $4,8\mu\text{m}$  avec un indice de dispersion  $\sigma/\text{m} = 0,75$ .

Après calcination à  $1100^\circ\text{C}$  sous air, la morphologie reste inchangée.

10 EXEMPLE 14

Cet exemple concerne la synthèse d'un orthoborate de gadolinium  $\text{GdBO}_3$  dopé au thulium.

Le précurseur utilisé est un carbonate mixte de gadolinium et de thulium. La composition finale est  $\text{Gd}_{0,99}\text{Tm}_{0,01}\text{BO}_3$ .

15 La température d'attaque est de  $70^\circ\text{C}$  et le rapport stoechiométrique utilisé  $[\text{B}]/[\text{Ln}]$  de 1,5.

Caractéristiques :

Avant calcination le produit présente un diamètre moyen CILAS de  $2,1\mu\text{m}$  avec un indice de dispersion  $\sigma/\text{m} = 0,6$ . Après calcination à  $1100^\circ\text{C}$  sous air, la morphologie 20 reste inchangée.

**REVENDICATIONS**

- 1- Borate de terre rare, caractérisé en ce qu'il se présente sous forme de particules cubiques, parallélépipédiques ou sphériques et en ce qu'il présente un indice de dispersion d'au plus 0,8.
- 2- Borate selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend en outre, à titre de dopant, au moins un élément choisi parmi l'antimoine, le bismuth et les terres rares autres que celle constitutive du borate, la terre rare dopante pouvant être plus particulièrement le céryum, le terbium, l'europtium, le thulium, l'erbium et le praséodyme.
- 3- Borate selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la terre rare constitutive de celui-ci appartient au groupe comprenant l'yttrium, le gadolinium, le lanthane, le lutécium et le scandium.
- 4- Borate d'au moins un élément choisi parmi l'yttrium, le gadolinium, le scandium et le lutécium selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend, à titre de dopant, de l'europtium et en ce qu'il présente un maximum d'intensité d'émission dans la gamme de longueur d'onde comprise entre 600 et 650nm sous excitation à 254nm.
- 5- Borate selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'élément précité est l'yttrium et/ou le gadolinium.
- 6- Borate selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente une taille moyenne de particules d'au plus 10µm.
- 7- Borate selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente une teneur en élément dopant d'au plus 50% en mole.
- 8- Hydroxycarbonate de bore et de terre rare, caractérisé en ce qu'il se présente sous forme de particules cubiques, parallélépipédiques ou sphériques et en ce qu'il présente un indice de dispersion d'au plus 0,8.
- 9- Hydroxycarbonate selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il comprend en outre au moins un élément choisi parmi l'antimoine, le bismuth et les terres rares autres que celle constitutive de l'hydroxycarbonate.

10- Hydroxycarbonate selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que la terre rare constitutive de celui-ci appartient au groupe comprenant l'yttrium, le gadolinium, le lanthane, le lutécium et le scandium.

5

11- Hydroxycarbonate de bore et d'yttrium ou hydroxycarbonate de bore, de gadolinium et d'yttrium, comprenant en outre du terbium, à propriétés de luminescence.

12- Hydroxycarbonate selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il présente un indice de dispersion d'au plus 0,8.

10 13- Hydroxycarbonate selon la revendication 11 ou 12, caractérisé en ce qu'il se présente sous forme de particules cubiques, parallélépipédiques ou sphériques.

15 14- Procédé de préparation d'un hydroxycarbonate de bore et de terre rare, caractérisé en ce qu'on fait réagir un carbonate ou un hydroxycarbonate de terre rare avec de l'acide borique, le milieu réactionnel se présentant sous forme d'une solution aqueuse.

20 15- Procédé de préparation d'un borate de terre rare, caractérisé en ce qu'on fait réagir un carbonate ou un hydroxycarbonate de terre rare avec de l'acide borique, le milieu réactionnel se présentant sous forme d'une solution aqueuse, et on calcine le produit de la réaction.

25 16- Procédé selon la revendication 14 ou 15, caractérisé en ce que l'on forme le milieu réactionnel en utilisant de l'eau dans un rapport massique eau/acide borique+carbonate d'au moins 300%, plus particulièrement d'au moins 1000%.

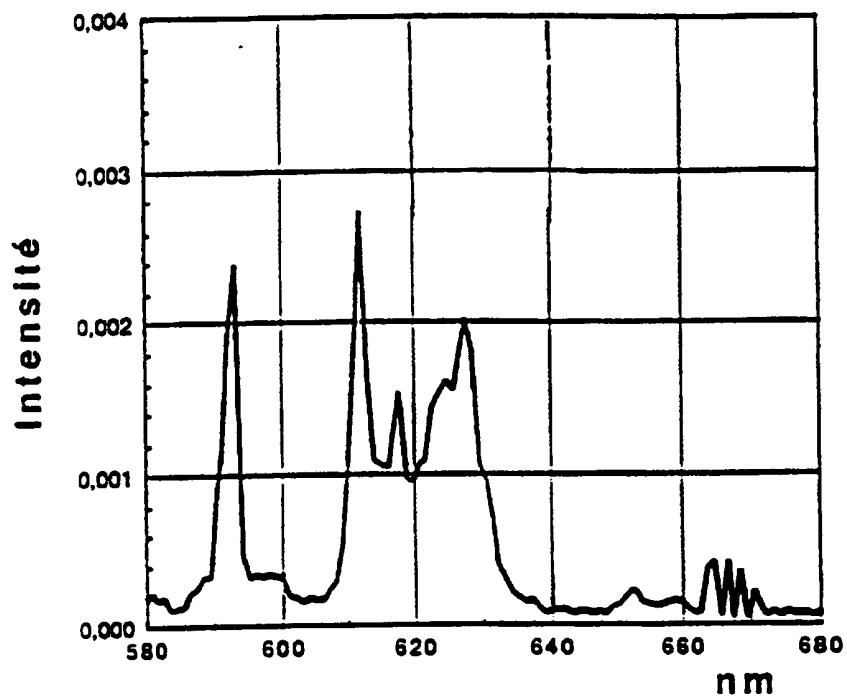
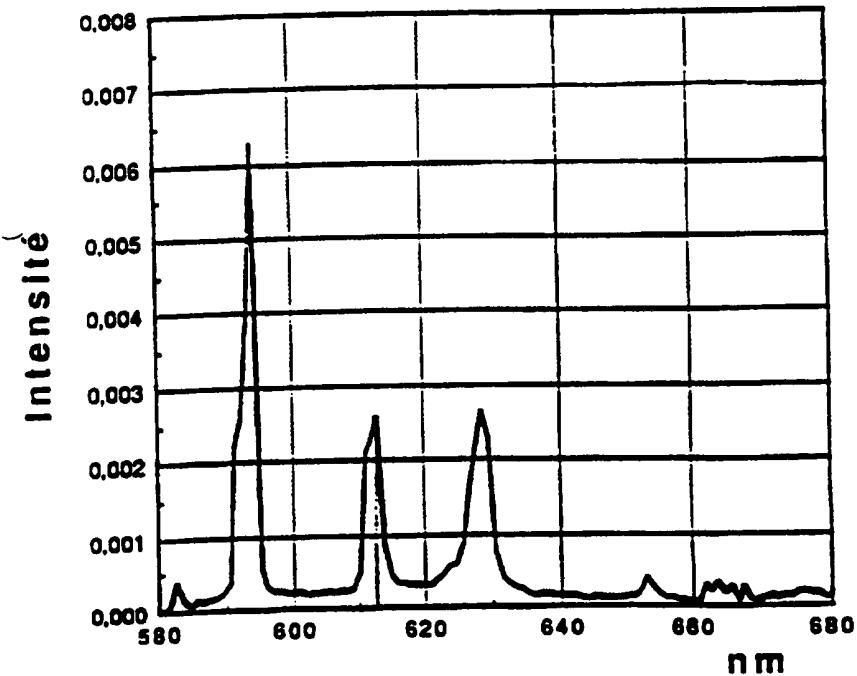
30 17- Procédé selon la revendication 14, 15 ou 16, caractérisé en ce qu'on conduit la réaction en éliminant le CO<sub>2</sub> formé.

18- Procédé selon l'une des revendications 15 à 17, caractérisé en ce qu'on calcine à une température comprise entre 500 et 1100°C de préférence sous air.

35 19- Procédé selon l'une des revendications 14 à 18, caractérisé en ce qu'on fait réagir l'acide borique avec le carbonate ou l'hydroxycarbonate de terre rare dans les eaux-mères de celui-ci.

- 20- Utilisation comme luminophore d'un borate selon l'une des revendications 1 à 7 ou d'un borate obtenu par le procédé selon l'une des revendications 15 à 19 ou d'un hydroxycarbonate selon l'une des revendications 11 à 13.
- 5    21- Utilisation comme luminophore en luminescence basse tension, dans des systèmes à plasma ou dans les lampes trichromatiques d'un borate selon l'une des revendications 1 à 7 ou d'un borate obtenu par le procédé selon l'une des revendications 15 à 19 ou d'un hydroxycarbonate selon l'une des revendications 11 à 13.
- 10    22- Dispositif mettant en oeuvre une luminescence basse tension, caractérisé en ce qu'il comprend un borate selon l'une des revendications 1 à 7 ou un borate obtenu par le procédé selon l'une des revendications 15 à 19 ou un hydroxycarbonate selon l'une des revendications 11 à 13.
- 15    23- Système à plasma, caractérisé en ce qu'il comprend un borate selon l'une des revendications 1 à 7 ou un borate obtenu par le procédé selon l'une des revendications 15 à 19 ou un hydroxycarbonate selon l'une des revendications 11 à 13.
- 20    24- Lampe trichromatique, caractérisée en ce qu'elle comprend un borate selon l'une des revendications 1 à 7 ou un borate obtenu par le procédé selon l'une des revendications 15 à 19 ou un hydroxycarbonate selon l'une des revendications 11 à 13.

Pl. 1/1

Figure 1Figure 2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 97/00069

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C09K11/78

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C09K C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 246 246 A (S.I.NAKAMURA) 20 January 1981  see the whole document ---	1-3,5, 7-11,14, 15,17-20
X	FR 2 358 457 A (PHILIPS') 10 February 1978  see the whole document ---	1-3,5,7, 20,21,24
X	GB 1 022 399 A (PHILIPS') 9 March 1966  see the whole document -----	1-5,7, 15, 18-21,24

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'E' earlier document but published on or after the international filing date
- 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

'&' document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

26 March 1997

09. 04. 97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Drouot, M-C

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

Internat. Application No

PCT/FR 97/00069

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4246246 A	20-01-81	JP 1107687 C JP 54099800 A JP 57000252 B JP 1071804 C JP 54080299 A JP 56013646 B JP 1071805 C JP 54080300 A JP 56013647 B	13-08-82 06-08-79 06-01-82 30-11-81 26-06-79 30-03-81 30-11-81 26-06-79 30-03-81
FR 2358457 A	10-02-78	NL 7607724 A AU 508433 B AU 2691977 A BE 856705 A BR 7704523 A CA 1102105 A DE 2730063 A GB 1536637 A JP 1118403 C JP 53033986 A JP 57008151 B	17-01-78 20-03-80 18-01-79 11-01-78 11-04-78 02-06-81 26-01-78 20-12-78 15-10-82 30-03-78 15-02-82
GB 1022399 A		NONE	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 97/00069

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 C09K11/78

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C09K C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERÉS COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 246 246 A (S.I.NAKAMURA) 20 Janvier 1981  voir le document en entier ---	1-3,5, 7-11,14, 15,17-20
X	FR 2 358 457 A (PHILIPS') 10 Février 1978  voir le document en entier ---	1-3,5,7, 20,21,24
X	GB 1 022 399 A (PHILIPS') 9 Mars 1966  voir le document en entier -----	1-5,7, 15, 18-21,24

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- 'A' document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- 'E' document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- 'L' document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (elle qui indique)
- 'O' document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- 'P' document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

'T' document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

'X' document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventrice par rapport au document considéré isolément

'Y' document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventrice lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

'&' document qui fait partie de la même famille de brevets

1

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 Mars 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

09. 04. 97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentiaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tél. (+ 31-70) 340-2040, Téx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Drouot, M-C

## **RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

### Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

**Democracy**      **A rationale No**

PCT/FR 97/00069

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4246246 A	20-01-81	JP 1107687 C JP 54099800 A JP 57000252 B JP 1071804 C JP 54080299 A JP 56013646 B JP 1071805 C JP 54080300 A JP 56013647 B	13-08-82 06-08-79 06-01-82 30-11-81 26-06-79 30-03-81 30-11-81 26-06-79 30-03-81
FR 2358457 A	10-02-78	NL 7607724 A AU 508433 B AU 2691977 A BE 856705 A BR 7704523 A CA 1102105 A DE 2730063 A GB 1536637 A JP 1118403 C JP 53033986 A JP 57008151 B	17-01-78 20-03-80 18-01-79 11-01-78 11-04-78 02-06-81 26-01-78 20-12-78 15-10-82 30-03-78 15-02-82
GB 1022399 A		AUCUN	